

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant	:	Fujikawa et al.
Appl. No.	:	10/840,192
Filing Date	:	May 6, 2004
For	:	PREPARATION METHOD FOR NANOMATERIAL, METAL OXIDE NANOMATERIAL FORMATION COMPOSITION USED FOR THE METHOD, MOLD AND METAL OXIDE NANOSTRUCTURE
Examiner	:	Lee, Edmund H.
Group Art Unit	:	1732

PETITION FOR RESCISSION OF SECRECY ORDER UNDER 37 C.F.R. §5.4**Mail Stop Petitions**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

The above-referenced application is currently under a Secrecy Order. On July 8, 2004, a representative of the Air Force signed a document entitled Access Acknowledgment and Secrecy Order Recommendation by Defense Agency. Under the recommendation column on this document, the representative had indicated "foreign origin." This paper was entered into the image file wrapper with a date of March 14, 2005. This application was also the subject of another Access Acknowledgement and Secrecy Order Recommendation document, which was reviewed by a representative of the Army. The Army official entered a recommendation of "SNR" (for Secrecy Not Recommended) on July 27, 2004. This paper was entered into the image file wrapper with a date of March 12, 2005.

Despite the lack of a recommendation for a secrecy order, Applicants representatives learned, when inquiring why the application had not been published, that the application had

Appl. No. : 10/840,192
Filing Date : May 6, 2004

been made subject to a secrecy order. Applicants are filing the present petition to remove the secrecy order on the basis that the order is futile.

As indicated by the representative of the Air Force, the subject matter of the present application was originally developed in a foreign country, namely Japan. Prior to the filing of the present application in the U.S., the invention was the subject of three patent applications filed in Japan, from which the present application claims priority. The most comprehensive of these three Japanese patent applications is JP 2004091414. This application was published in Japan on August 4, 2005, as Japanese Publication No. 2005205584. A copy of this publication is enclosed. Also enclosed is an English language abstract of this Japanese publication listing the title, inventors, publication number, publication date and priority application numbers.

In view of the publication of the application in Japan, the secrecy order is futile. As such, Applicants hereby request rescission of the Secrecy Order under 37 C.F.R. §5.4, and respectfully request that the application be published in the ordinary course.

There is no contract between the Government and any of the principals under which the subject matter of the application or any significant part thereof was developed or to which the subject matter is otherwise related.

Pursuant to 37 C.F.R. 5.4(a), this petition is being filed in duplicate. No fee is believed to be required for this petition. However, should any fees be required, please charge them to Deposit Account No. 11-1410.

Respectfully submitted,

KNOBBE, MARTENS, OLSON & BEAR, LLP

Dated: 7/13/07

By: 

Neil S. Bartfeld, Ph.D.
Registration No. 39,901
Agent of Record
Customer No. 20,995
(619) 235-8550

3956461
070207

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant	:	Fujikawa et al.
Appl. No.	:	10/840,192
Filing Date	:	May 6, 2004
For	:	PREPARATION METHOD FOR NANOMATERIAL, METAL OXIDE NANOMATERIAL FORMATION COMPOSITION USED FOR THE METHOD, MOLD AND METAL OXIDE NANOSTRUCTURE
Examiner	:	Lee, Edmund H.
Group Art Unit	:	1732

PETITION FOR RESCISSION OF SECRECY ORDER UNDER 37 C.F.R. §5.4**Mail Stop Petitions**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

The above-referenced application is currently under a Secrecy Order. On July 8, 2004, a representative of the Air Force signed a document entitled Access Acknowledgment and Secrecy Order Recommendation by Defense Agency. Under the recommendation column on this document, the representative had indicated "foreign origin." This paper was entered into the image file wrapper with a date of March 14, 2005. This application was also the subject of another Access Acknowledgement and Secrecy Order Recommendation document, which was reviewed by a representative of the Army. The Army official entered a recommendation of "SNR" (for Secrecy Not Recommended) on July 27, 2004. This paper was entered into the image file wrapper with a date of March 12, 2005.

Despite the lack of a recommendation for a secrecy order, Applicants representatives learned, when inquiring why the application had not been published, that the application had

Appl. No. : 10/840,192
Filing Date : May 6, 2004

been made subject to a secrecy order. Applicants are filing the present petition to remove the secrecy order on the basis that the order is futile.

As indicated by the representative of the Air Force, the subject matter of the present application was originally developed in a foreign country, namely Japan. Prior to the filing of the present application in the U.S., the invention was the subject of three patent applications filed in Japan, from which the present application claims priority. The most comprehensive of these three Japanese patent applications is JP 2004091414. This application was published in Japan on August 4, 2005, as Japanese Publication No. 2005205584. A copy of this publication is enclosed. Also enclosed is an English language abstract of this Japanese publication listing the title, inventors, publication number, publication date and priority application numbers.

In view of the publication of the application in Japan, the secrecy order is futile. As such, Applicants hereby request rescission of the Secrecy Order under 37 C.F.R. §5.4, and respectfully request that the application be published in the ordinary course.

There is no contract between the Government and any of the principals under which the subject matter of the application or any significant part thereof was developed or to which the subject matter is otherwise related.

Pursuant to 37 C.F.R. 5.4(a), this petition is being filed in duplicate. No fee is believed to be required for this petition. However, should any fees be required, please charge them to Deposit Account No. 11-1410.

Respectfully submitted,

KNOBBE, MARTENS, OLSON & BEAR, LLP

Dated: 7/13/07

By: 

Neil S. Bartfeld, Ph.D.
Registration No. 39,901
Agent of Record
Customer No. 20,995
(619) 235-8550

3956461
070207

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2005205584 A**

(43) Date of publication of application: **04.08.2005**

(51) Int. Cl **B82B 3/00**
// C01G 23/04

(21) Application number: **2004091414**
(22) Date of filing: **26.03.2004**
(30) Priority: **27.11.2003 JP 2003397467**
24.12.2003 JP 2003427386

(71) Applicant: **TOKYO OHKA KOGYO CO LTD**
INSTITUTE OF PHYSICAL &
CHEMICAL RESEARCH
(72) Inventor: **FUJIKAWA SHIGENORI**
KUNITAKE TOYOKI

(54) **NANO MATERIAL MANUFACTURING
METHOD, METAL OXIDE NANO MATERIAL
FORMING COMPOSITION USED THEREFOR,
CASTING DIE AND METAL OXIDE NANO
STRUCTURE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nano material manufacturing method which is high in degree of versatility of the shape design, ready for very small size, capable of reliably manufacturing nano material,

and having excellent reproducibility.

SOLUTION: The nano material manufacturing method comprises a step of forming a casting die on a solid base material by using metal oxide nano material forming composition having phenolic hydroxyl group and containing organic compounds of the molecular weight of ≥ 500 , a step of forming a metal oxide layer on the mold, and a step of obtaining a metal oxide nano structure by removing the mold.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-205584

(P2005-205584A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005. 8. 4)

(51) Int. Cl.⁷

B 8 2 B 3/00

// C 0 1 G 23/04

F 1

B 8 2 B 3/00

C 0 1 G 23/04

テーマコード (参考)

4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-91414 (P2004-91414)
(22) 出願日 平成16年3月26日 (2004. 3. 26)
(31) 優先権主張番号 特願2003-397467 (P2003-397467)
(32) 優先日 平成15年11月27日 (2003. 11. 27)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2003-427386 (P2003-427386)
(32) 優先日 平成15年12月24日 (2003. 12. 24)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 2003年8月1
0日 株式会社エヌ・ティー・エス発行の「未来材料第
3巻第8号」に発表

(71) 出願人 000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(71) 出願人 503359821
独立行政法人理化学研究所
埼玉県和光市広沢2番1号
(74) 代理人 100106909
弁理士 棚井 澄雄
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100101465
弁理士 青山 正和
(74) 代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ材料の製造方法ならびにこれに用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物、鋳型および金属酸化物ナノ構造体

(57) 【要約】

【課題】 形状設計の自由度が高く、サイズの微細化にも対応でき、確実にかつ再現性良くナノ材料を製造できる方法を提供する。

【解決手段】 固体基材上に、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて鋳型を形成する工程と、該鋳型上に金属酸化物層を形成する工程と、前記鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体を得る工程を有することを特徴とするナノ材料の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体基材上に、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて鑄型を形成する工程と、

該鑄型上に金属酸化物層を形成する工程と、

前記鑄型を除去して金属酸化物ナノ構造体を得る工程を有することを特徴とするナノ材料の製造方法。

【請求項2】

前記鑄型を形成する工程において、前記金属酸化物ナノ材料形成用組成物として感放射線性組成物を用い、リソグラフィ法によるパターンニングを行う請求項1記載のナノ材料の製造方法。

【請求項3】

前記金属酸化物ナノ構造体を得る工程において前記鑄型を除去した後、前記固体基材を除去する請求項1または2に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項4】

前記金属酸化物ナノ構造体を得る工程において、前記鑄型を除去する前に前記固体基材を除去する請求項1または2に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項5】

前記金属酸化物ナノ構造体を得る工程において前記鑄型を除去する際に、前記鑄型と前記固体基材の一体化物を除去する請求項1または2に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項6】

前記金属酸化物ナノ構造体の少なくとも一部を有機化合物層で被覆する工程を有する請求項1～5のいずれか一項に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項7】

金属酸化物層を形成する工程において、下記の工程(a)および(b)を少なくとも1回行う請求項1～6のいずれか一項に記載のナノ材料の製造方法。(a)水酸基と縮合反応する官能基、および加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を含む材料を、鑄型表面または鑄型上に形成された金属酸化物層の表面に接触させる工程、(b)前記(a)工程の後、当該金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程

【請求項8】

前記(a)工程において、前記鑄型表面に予め酸素プラズマ処理を施す請求項7記載のナノ材料の製造方法。

【請求項9】

前記鑄型の除去方法として、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成から選ばれる少なくとも一種の処理方法を用いる請求項1～8のいずれか一項に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項10】

前記有機化合物が、分子量が2000より大きく、フェノール性水酸基を0.2当量以上有する有機化合物である請求項1～9のいずれか一項に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項11】

前記有機化合物が、フェノール性水酸基を有する単位と酸解離性溶解抑制基を有する単位を含んでなる質量平均分子量2000～30000の樹脂であって、前者の単位が50モル%以上である請求項1～10のいずれか一項に記載のナノ材料の製造方法。

【請求項12】

前記フェノール性水酸基を有する単位がヒドロキスチレンから誘導される単位である請求項11記載のナノ材料の製造方法。

【請求項13】

フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項14】

前記有機化合物が、分子量が2000より大きく、フェノール性水酸基を0.2当量以上有する有機化合物である請求項13記載の金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項15】

感放射線性である請求項13または14に記載の金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項16】

前記有機化合物はフェノール性水酸基に加えて酸解離性溶解抑制基を有する化合物であり、前記組成物は、さらに酸発生剤を含有する請求項13～15のいずれか一項に記載の金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項17】

前記有機化合物が、フェノール性水酸基を有する単位と酸解離性溶解抑制基を有する単位を含んでなる質量平均分子量2000～30000の樹脂であって、前者の単位が50モル%以上である請求項16に記載の金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項18】

前記フェノール性水酸基を有する単位がヒドロキシスチレンから誘導される単位である請求項17記載の金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項19】

請求項1～12のいずれか一項に記載の金属酸化物ナノ材料の製造方法における鋳型の形成に用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物。

【請求項20】

請求項13～18の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて得られる鋳型。

【請求項21】

請求項20の鋳型上に金属酸化物層を形成し、前記鋳型を除去して得られる金属酸化物ナノ構造体。

【請求項22】

前記鋳型が固体基材上に形成されたもので、該鋳型上に前記金属酸化物層を形成し、前記鋳型および前記固体基材を除去して得られる請求項21記載の金属酸化物ナノ構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ材料の製造方法、より詳しくは微細なパターンが形成された鋳型を用いて3次元ナノ構造体を製造する方法、ならびに該方法に用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物、鋳型および金属酸化物ナノ構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

3次元ナノ構造を有する金属酸化物からなるナノ材料、または3次元ナノ構造を有し、有機化合物と金属酸化物の複合材料からなるナノ材料は、それぞれ対応するバルク材料とは異なる物理的・化学的特性を示すため、基礎研究および応用研究の両研究面から大きな注目を集めている。例えば、中空の三次元構造を有するナノ材料は、包接化学、電気化学、材料、生医学、センサ、触媒作用および分離技術を含む様々な分野で役立つことが期待されている。

【0003】

従来の、ナノ材料の製造方法として鋳型法と呼ばれる手法が知られている。具体的には、鋳型微粒子を溶液に分散させて、該鋳型微粒子の表面を薄膜で被覆した後、鋳型微粒子を除去することによって、球状カプセル型の中空三次元構造を有するナノ材料を製造する方法である（例えば、非特許文献1参照）。しかし、この方法では、溶液中に分散可能なナノサイズの鋳型微粒子を形成するのが困難であり、鋳型微粒子のデザイン設計上、三次元構造の形状の自由度が低いという課題があった。

【0004】

一方、レーザー描画による立体リソグラフィ法などにより立体構造体を直接作製する方法が知られている（例えば、非特許文献2参照）。しかし、この方法では、固体基材上に

作製されるパターンのサイズがマイクロメートルのオーダーであるため、ナノサイズの構造体を作製することは困難であり、サイズの微細化に対応できないという課題があった。

【0005】

これらの課題に対して、本発明者等は、ナノパターンが形成された鋳型表面をチタニア超薄膜で被覆し、最終的に該鋳型を除去することにより超薄膜立体構造を有するナノ材料を製造する方法を提案した（非特許文献3）。

【非特許文献1】Frank Caruso, “Nanoengineering of particle surfaces”, Advanced Materials 13(1), 11-22頁（2001）

【非特許文献2】Marc J. Madou著、“Fundamentals of Microfabrication, the science of Miniaturization” 第2版、CRC Press社（米国）、66-67頁

【非特許文献3】「高分子学会予稿集」平成15年5月8日発行 52巻[2003] 第3号 471頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記非特許文献3に記載された方法は、鋳型形状の自由度は高いが、鋳型の材料によっては超薄膜立体構造の良好な形状が得られないなど、再現性、確実性の点で不十分である。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、形状設計の自由度が高く、サイズの微細化にも対応でき、確実にかつ再現性良くナノ材料を製造できる方法を提供することを目的とする。

また本発明は、かかるナノ材料の製造方法に好適に用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物および鋳型、ならびに該鋳型を用いて得られる金属酸化物ナノ構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

すなわち、本発明のナノ材料の製造方法は、固体基材上に、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて鋳型を形成する工程と、該鋳型上に金属酸化物層を形成する工程と、前記鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体を得る工程を有することを特徴とする。

【0008】

本発明は、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物を提供する。

本発明は、本発明の金属酸化物ナノ材料の製造方法における鋳型の形成に用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物を提供する。

本発明は、本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて得られる鋳型を提供する。

本発明は、本発明の鋳型上に金属酸化物層を形成し、前記鋳型を除去して得られる金属酸化物ナノ構造体を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、鋳型を形成する材料として特定の有機化合物を含む組成物を用い、その鋳型上に金属酸化物層を形成し、しかる後に鋳型を除去することにより、鋳型の形状を複写または転写した形状を有する金属酸化物ナノ構造体を、良好な形状で、確実に、再現性良く製造することができる。また鋳型形状の微細な制御が可能であり、ナノ材料の形状設計の自由度が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明を詳しく説明する。

なお、本明細書において、「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。また、本明細書において「ナノ構造体」とは、少なくとも一部がナノメートルレベルの寸法である、三次元の立体的な構造体を意味する。例えば、ナノメートルレベルの厚みを有する閉殻または一部が開口した中空の構造体である。また、単一の中空体のほか複数の中空体が集合した構造体も含まれる。また、「単位」とは、重合体における構成単位、即ちモノマー単位を意味する。

【0011】

〔ナノ材料の製造方法〕

＜固体基材＞

本発明の製造方法では、まず固体基材上に鋳型を形成する。

固体基材は、その上に鋳型が形成できるものであれば、その種類は特に限定されない。好ましくは表面に反応性基（好ましくは、水酸基またはカルボキシル基）を有するか、または反応基を導入できる固体基材である。本発明における固体基材の具体例としては、シリコンやアルミニウムなどの金属、ガラス、酸化チタン、シリカ、マイカなどの無機物よりなる固体基材、アクリル板、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂などの有機化合物よりなる固体基材などが代表的である。特に、シリコンウエハやガラス基板を基材として好適に用いることができる。

【0012】

固体基材の大きさ、形状等は特に限定はない。固体基材は必ずしも平滑な表面を有する必要はなく、様々な材質や形状の基材を適宜選択することができる。例えば、曲面を有する基材、表面が凹凸形状の平板、薄片状などの様々な形状のものまで多様に用いることができる。

【0013】

＜金属酸化物ナノ材料形成用組成物＞

本発明において、鋳型を形成する材料として金属酸化物ナノ材料形成用組成物が用いられる。

【0014】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物は、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含有する。このような構成とすることによって、該組成物から形成される鋳型上に高密度の金属酸化物層が形成でき、結果良好な形状の立体的ナノ構造体又はナノ材料を得ることができる。

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物に含まれる有機化合物は、分子量が500以上2000以下の低分子化合物と、分子量が2000より大きい高分子化合物とに大別される。高分子化合物の場合は、「分子量」としてGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量を用いるものとする。

該有機化合物の分子量が500未満であるとナノレベルの鋳型の形成が困難となり好ましくない。

【0015】

金属酸化物ナノ材料形成用組成物に含まれる有機化合物におけるフェノール性水酸基の含有割合は、鋳型表面に存在するフェノール性水酸基（反応基）の単位面積当たりの量に影響し、したがって鋳型上に形成される金属酸化物層の密度に影響を与え得るものであり、フェノール性水酸基の存在により、鋳型上に高密度の金属酸化物層を形成でき、力学的強度の良好な形状のナノ構造体を得ることができる。

該有機化合物が前記高分子化合物の場合、フェノール性水酸基を、0.2当量以上有することが好ましく、より好ましくは0.5～0.8当量の範囲である。

これは、高分子化合物がフェノール性水酸基を有する構成単位とそれ以外の構成単位からなるとすると、前者の構成単位が20モル%以上、より好ましくは50～80モル%であることを意味する。

【0016】

また有機化合物が前記高分子化合物の場合、フェノール性水酸基を有する単位と酸解離

性溶解抑制基を有する単位を含んでなる質量平均分子量2000～30000の樹脂であって、前者の単位が50モル%以上であるものが好ましい。より好ましくは、前記フェノール性水酸基を有する単位がヒドロキシスチレンから誘導される単位である。

【0017】

一方、有機化合物が前記低分子化合物の場合、フェノール性水酸基を、該低分子化合物の1分子当たり1～20当量有することが好ましく、より好ましくは2～10当量の範囲である。

ここでの、例えば「1分子当たり1～20当量のフェノール性水酸基を有する」とは、1分子中にフェノール性水酸基が1～20個存在することを意味する。

【0018】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物は、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物を含有しており、所望のパターン形状を形成可能なものであればよい。パターン形状の形成方法としては、インプリント法、リソグラフィ法が挙げられる。好ましくは感放射線性の組成物を用いたリソグラフィ法である。

金属酸化物ナノ材料形成用組成物が感放射線性を有する場合には、該金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて鋳型を形成する際にリソグラフィ法を用いることができるので、微細パターンを高精度で形成するうえで好ましい。

【0019】

以下、本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物の実施形態について説明する。(1)有機化合物として高分子化合物を含有する感放射線性組成物の例として、(A-1)酸解離性溶解抑制基を有する高分子化合物と(B)酸発生剤を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物が挙げられる。(2)有機化合物として低分子化合物を含有する感放射線性組成物の例としては、(A-2)酸解離性溶解抑制基を有する低分子化合物と(B)酸発生剤を含む金属酸化物ナノ材料形成用組成物が挙げられる。

なお、前記(1)または(2)の金属酸化物ナノ材料形成用組成物において、それぞれ(A-1)成分と(A-2)成分を併用することもできる。

【0020】

(A-1)成分および(A-2)成分としては、フェノール性水酸基を有し分子量が500以上の有機化合物である限り、通常、化学増幅型レジスト用として用いられている有機化合物を一種又は2種以上混合して使用することができる。

以下、具体的に説明する。

<(A-1)成分>

(A-1)成分として、アルカリ可溶性樹脂又はアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型の感放射線性を有する。好ましくはポジ型である。

ネガ型の場合、金属酸化物ナノ材料形成用組成物には、(B)成分と共に架橋剤が配合される。そして、リソグラフィ法により鋳型のパターンを形成する際に、露光により(B)成分から酸が発生すると、この酸が作用して(A-1)成分と架橋剤間で架橋が起こり、アルカリ不溶性となる。前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基又はアルコキシメチル基を有するメラミン、尿素又はグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤が用いられる。

ポジ型の場合は、(A-1)成分はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性の樹脂であり、露光により(B)成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、(A-1)成分がアルカリ可溶性となる。

【0021】

(A-1)成分としては、ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂、ヒドロキシスチレンから誘導される単位と(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を含有する共重合樹脂等が好適に用いられる。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とは、(

メタ) アクリル酸エステルのエチレン性2重結合が開裂して形成される構成単位であり、以下(メタ) アクリレート構成単位ということがある。ヒドロキシスチレンから誘導される単位とは、ヒドロキシスチレンのエチレン性2重結合が開裂して形成される構成単位であり、以下ヒドロキシスチレン単位ということがある。

(A-1) 成分として好適な樹脂成分としては、特に限定するものではないが、例えば、下記構成単位(a1)のようなフェノール性水酸基を有する単位と、(a2)又は(a3)から選ばれる少なくとも1つのような酸解離性溶解抑制基を有する構成単位、そして必要に応じて用いられる(a4)のようなアルカリ不溶性の単位を有するポジ型レジストの樹脂成分が挙げられる。

当該樹脂成分は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大するものである。すなわち、露光によって酸発生剤から発生する酸の作用によって、構成単位(a2)や構成単位(a3)において解裂が生じ、これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった樹脂において、そのアルカリ溶解性が増大する。

その結果、露光・現像により、化学増幅型のポジ型のパターンを形成することができる。

【0022】

・構成単位(a1)

構成単位(a1)は、フェノール性水酸基を有する単位であって、下記一般式(I)で表される。

【0023】

【化1】



【0024】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示す。)

【0025】

Rは-Hまたは-CH₃であれば、特に限定されない。-OHのベンゼン環への結合位置は特に限定されるものではないが、式中に記載の4の位置(パラ位)が好ましい。

構成単位(a1)は、樹脂中に、40~80モル%、好ましくは50~75モル%とされる。40モル%以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができ、パターン形状の改善効果も得られ、80モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。また、構成単位(a1)は、樹脂中に、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上、最も好ましくは75モル%以上、80モル%以下であると、このようなフェノール性水酸基の存在により、鋳型上に良好な金属酸化物層が形成でき、良好な形状のナノ構造体を得ることができる。

【0026】

・構成単位(a2)

構成単位(a2)は、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位であって、下記一般式(II)で表される。

【0027】

【化2】



【0028】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、Xは酸解離性溶解抑制基を示す。)

【0029】

Rは-Hまたは-CH₃であれば、特に限定されない。

酸解離性溶解抑制基Xは、第3級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第3級アルキル基の第3級炭素原子がエステル基(-C(O)O-)に結合している酸離性溶解抑制基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基のような環状アセタール基などである。

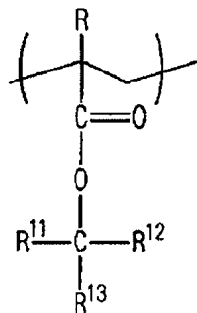
この様な酸解離性溶解抑制基、すなわちXは、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものの中から上記以外のものも任意に使用することができる。

【0030】

構成単位(a2)として、例えば下記一般式【化3】に記載のもの等が好ましいものとして挙げられる。

【0031】

【化3】



【0032】

式中、Rは上記と同じであり、R¹¹、R¹²、R¹³は、それぞれ独立に低級アルキル基(直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1~5である。)である。または、これらのうちの二つが結合して、単環または多環の脂環式基(脂環式基の炭素数は好ましくは5~12)を形成していてもよい。

脂環式基を有しない場合には、例えばR¹¹、R¹²、R¹³がいずれもメチル基であるものが好ましい。

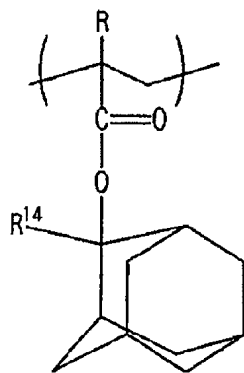
【0033】

脂環式基を有する場合において、単環の脂環式基を有する場合は、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基を有するもの等が好ましい。

また、多環の脂環式基のうち、好ましいものとして例えば下記一般式〔化4〕、〔化5〕で示されるものを挙げることができる。

【0034】

【化4】

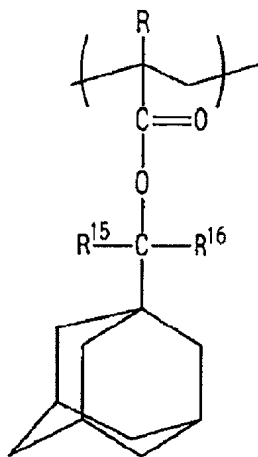


【0035】

〔式中、Rは上記と同じであり、R¹⁴は低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）〕

【0036】

【化5】



【0037】

〔式中、Rは上記と同じであり、R¹⁵、R¹⁶は、それぞれ独立に低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）〕

【0038】

構成単位（a2）は、樹脂中に、5～50モル％、好ましくは10～40モル％、さらに好ましくは、10～35モル％の範囲で存在することが好ましい。

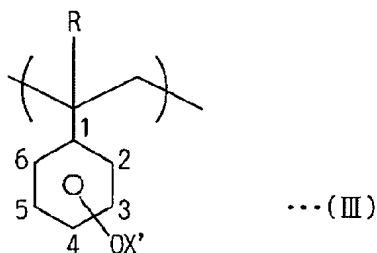
【0039】

・構成単位（a3）

構成単位（a3）は、酸解離性溶解抑制基を有する構成単位であって、下記一般式（I I I）で表されるものである。

【0040】

【化6】



【0041】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、X'は酸解離性溶解抑制基を示す。)

【0042】

酸解離性溶解抑制基X'は、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のような第3級アルキルオキシカルボニル基；tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基のような第3級アルキルオキシカルボニルアルキル基；tert-ブチル基、tert-アミル基などの第3級アルキル基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などの環状アセタール基；エトキシエチル基、メトキシプロピル基などのアルコキシアルキル基などである。

中でも、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基が好ましい。

酸解離性溶解抑制基X'は、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものの中から上記以外のものも任意に使用することができる。

一般式(III)において、ベンゼン環に結合している基(-OX')の結合位置は特限定するものではないが式中に示した4の位置(バラ位)が好ましい。

【0043】

構成単位(a3)は、樹脂成分中、5～50モル%、好ましくは10～40モル%、さらに好ましくは、10～35モル%の範囲でとされる。

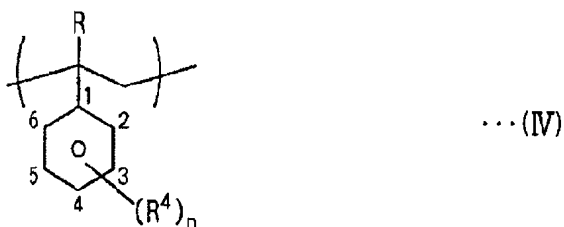
【0044】

・・構成単位(a4)

構成単位(a4)は、アルカリ不溶性の単位であって、下記一般式(IV)で表されるものである。

【0045】

【化7】



【0046】

(式中、Rは-Hまたは-CH₃を示し、R⁴は低級アルキル基を示し、nは0または1～3の整数を示す。)

【0047】

なお、R⁴の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好まし

くは1〜5とされる。

nは0または1〜3の整数を示すが、0であることが好ましい。

【0048】

構成単位(a4)は、樹脂成分中、1〜40モル%、好ましくは5〜25モル%とされる。1モル%以上とすることにより、形状の改善(特に後述する膜減りの改善)の効果が高くなり、40モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

【0049】

(A-1)成分においては、前記構成単位(a1)と、(a2)又は(a3)から選ばれる少なくとも一つを必須としつつ、任意に(a4)を含んでも良い。また、これらの各単位を全て有する共重合体を用いてもよいし、これらの単位を1つ以上有する重合体どうしの混合物としてもよい。又はこれらを組み合わせてもよい。

また、(A-1)成分は、前記構成単位(a1)、(a2)、(a3)、(a4)以外のものを任意に含むことができるが、これらの構成単位の割合が80モル%以上、好ましくは90モル%以上(100モル%が最も好ましい)であることが好ましい。

【0050】

特に、

・前記構成単位(a1)と、前記(a3)とを有する共重合体(1)の1種或いは異なる共重合体の2種以上又は、

・構成単位(a1)と、前記(a2)と、前記(a4)とを有する共重合体(2)の1種或いは異なる共重合体の2種以上を、それぞれ用いるか又は混合した態様が簡便に効果が得られるため最も好ましい。また、耐熱性向上の点でも好ましい。

混合するときの共重合体(1)と共重合体(2)との質量比は、例えば1/9〜9/1、好ましくは3/7〜7/3とされる。

【0051】

(A-1)成分のGPCによるポリスチレン換算の質量平均分子量は2000より大きく、好ましくは3000〜30000、より好ましくは5000〜20000とされる。

なお、(A-1)成分は、前記構成単位材料モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

【0052】

<(A-2)成分>

(A-2)成分としては、分子量が500以上2000以下であって、フェノール性水酸基を有するとともに、上述の(A-1)の説明で例示したような酸解離性溶解抑制基XまたはX'を有するものであれば特に限定せずに用いることができる。

具体的には、複数のフェノール骨格を有する化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基XまたはX'で置換したものが挙げられる。

(A-2)成分は、例えば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている低分子量フェノール化合物の水酸基の水素原子の一部を上記酸解離性溶解抑制基で置換したものであり、そのようなものから任意に用いることができる。

かかる低分子量フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2',3',4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス

ス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の2、3、4核体などが挙げられる。勿論これらに限定されるものではない。

なお、酸解離性溶解抑制基も特に限定されず、上記したものが挙げられる。

【0053】

<酸発生剤(B)>

(B)成分としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0054】

オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0055】

オキシムスルホネート化合物の例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブromフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

【0056】

(B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A-1)成分および/または(A-2)成分100質量部に対し、1~20質量部、好ましくは2~10質量部とされる。上記範囲よりも少ないとパターン形成が十分に行われず、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

【0057】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物には、鋳型パターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の(C)成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミン

が好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのような第3級アルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A-1)成分および/または(A-2)成分100質量部に対して、通常0.01~5.0質量部の範囲で用いられる。

【0058】

また、前記(C)成分との配合による感度劣化を防ぎ、また鋳型パターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(D)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(C)成分と(D)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(D)成分は、(A-1)成分および/または(A-2)成分100質量部当り0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

【0059】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば該金属酸化物ナノ材料形成用組成物の塗布膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

【0060】

<有機溶剤>

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物は、各成分の材料を有機溶剤に溶解させて製造することができる。

該有機溶剤としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、レジスト組成物の溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

具体例としては、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソamilケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げるることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

有機溶剤の使用量は特に限定しないが、固体基材に塗布可能な濃度とされる。

【0061】

なお、金属酸化物ナノ材料形成用組成物の上記実施形態では、(A-1)酸解離性溶解抑制基を有する高分子化合物と(B)酸発生剤を含む感放射線性組成物、および(A-2)酸解離性溶解抑制基を有する低分子化合物と(B)酸発生剤を含む感放射線性組成物を挙げ、これが好ましいものであるが、これ以外にも、例えば、レジスト組成物として知られている感放射線性組成物であって、フェノール性水酸基を有する有機化合物を含有する組成物も好適に用いることができる。

例えばノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂等のアルカリ可溶性樹脂と、ナフトキノンジアジド基含有化合物などの感光性成分を含有する、化学増幅型以外の感放射線性組成物を金属酸化物ナノ材料形成用組成物として用いることもできる。また必要に応じて増感剤を含有させることもでき、該増感剤として分子量500以上でフェノール性水酸基を有する低分子化合物を用いる場合には、該化合物も本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物における必須成分の有機化合物として効果に寄与する。

【0062】

〔鑄型〕

固体基材上に形成される鑄型の膜厚は、得ようとするナノ材料の形状や大きさに応じて適宜調整することができる。該膜厚は、一概に限定することはできないが、数十nm～数μm程度の範囲で決定することができ、好ましくは100～500nmの範囲である。

【0063】

鑄型におけるパターン幅は、作製すべき鑄型の形状、使用するレジスト材料、照射する光の波長、幅と高さのアスペクト比、隣接するパターンとの距離等によって適宜調整することができる。具体的には、鑄型におけるパターン幅は、数十nm～数μmの範囲とすることができる。

【0064】

＜鑄型の形成方法＞

鑄型の形成方法は特に限定されないが、金属酸化物ナノ材料形成用組成物として感放射線性組成物を用いてリソグラフィ法により形成することが好ましい。リソグラフィ法は特に限定されず、公知のリソグラフィ法を用いることができる。例えば、光リソグラフィ法、X線リソグラフィ法、電子ビームリソグラフィ法などを好適に用いることができる。

【0065】

例えば、上記実施形態の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用い、リソグラフィ法により鑄型を形成する場合、以下の様に行うことができる。

すなわち、まず固体基材上に、金属酸化物ナノ材料形成用組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃、好ましくは90～150℃の温度条件下でプリベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに所望のマスクパターンを介して、または描画により、選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実な鑄型パターンを得ることができる。

基板と金属酸化物ナノ材料形成用組成物との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

【0066】

鑄型パターンをリソグラフィ法により形成する際に用いる放射線の波長は、使用される金属酸化物ナノ材料形成用組成物に応じて選択可能で、特に限定されない。

具体的には、塗布された金属酸化物ナノ材料形成用組成物の光吸収度、金属酸化物ナノ材料形成用組成物の膜厚、描画する鑄型構造のサイズなどによって異なり、一概に限定することはできないが、一般には300nm以下の遠紫外線領域から数nmの極紫外線、X線領域の範囲で適宜選択することができる。例えば、KrF、ArF、電子線、EUV（Extreme Ultraviolet 極端紫外光：波長約13.5nm）、X線などが用いられる。上記した(A-1)又は(A-2)と(B)酸発生剤を含む感放射線性

組成物であるときには、KrF、ArF電子線、EUV、X線などいずれも好適に微細な鋳型が得られる。他方、上記化学増幅型以外の感放射線性組成物であるときには、電子線を用いると200nm以下の微細なパターンが形成でき好ましい。

また、鋳型パターンをリソグラフィ法により形成する際の処理条件も、上記の実施形態に制限されず、金属酸化物ナノ材料形成用組成物の組成に応じて適宜設定される。

【0067】

鋳型の形成方法は、リソグラフィ法によるパターニング手法による微細加工技術に限定されない。例えば、予め微細加工された基板を押し付けることで別の基板に構造転写することで作成された微細構造を利用することも可能である。後者の方法は、金属酸化物ナノ材料形成用組成物が感放射線性を有する場合も、有しない場合も適用可能である。

【0068】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて形成された鋳型は、その表面に金属酸化物ナノ材料形成用組成物に由来するフェノール性水酸基が存在しているが、鋳型表面にさらに反応基を導入してもよい。該反応基としては水酸基および／またはカルボキシル基が好ましい。鋳型表面への反応基の導入方法は、公知の反応基の導入方法（例えば、公知の水酸基、カルボキシル基の導入法等）を採用することができる。例えば、鋳型表面にメルカプトエタノールなどを吸着させることにより、水酸基を導入することができる。なお、本発明では、このような鋳型表面に水酸基および／またはカルボキシル基を導入するの追加の工程を不要とすることができるので、より少ない工程でナノ構造体やナノ材料を得ることができ有利である。

【0069】

鋳型表面に存在している反応基（少なくとも金属酸化物ナノ材料形成用組成物に由来するフェノール性水酸基を含む）の単位面積当たりの量は、鋳型上に形成される金属酸化物層の密度に影響を与える。例えば、良好な金属酸化物層を形成するには、該反応基の量は $5.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{15}$ 当量/cm²であることが適当であり、 $1.0 \times 10^{14} \sim 5.0 \times 10^{14}$ 当量/cm²であることが好ましい。

【0070】

本発明の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて形成された鋳型は、酸素プラズマ処理、オゾン酸化処理または焼成処理を用いて鋳型を除去するのに好適である。

【0071】

<金属酸化物層>

本発明の製造方法では、鋳型上に金属酸化物層を形成する。

また、鋳型上に金属酸化物層を形成する工程に先立ち、酸素プラズマ処理、オゾン酸化などの処理を行うことにより鋳型表面を活性化させてもよい。必ずしもこの活性化処理は必要ではないが、行った方が、鋳型の形状が精度良く複写または転写された形状の金属酸化物ナノ構造体を得るうえで好ましい。活性化処理としては、より好ましくは酸素プラズマ処理が用いられる。

【0072】

金属酸化物層の形成はゾルゲル法により行うことができる。すなわち、まず水酸基と縮合反応する官能基、および加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を含む材料を、鋳型表面に接触させる工程(a)を行う。

該金属化合物を含む材料として、具体的には金属化合物を含む溶液が用いられる。該溶液を鋳型に接触させる方法は、特に制限されず、例えば、鋳型が形成された固体基材を金属化合物を含む溶液中に浸漬する方法（ディップコート法）、該溶液をスピコート法により鋳型上に積層する方法のほか、交互吸着法などの方法によっても形成することができる。

【0073】

該金属化合物を含む溶液を鋳型に接触させると、金属化合物は、鋳型の表面に存在している反応基（少なくとも金属酸化物ナノ材料形成用組成物に由来するフェノール性水酸基を含む）と縮合反応する。これにより金属化合物は、鋳型表面の反応基と強く化学吸着し

た状態となる。

なお、本明細書における「化学吸着」とは、鋳型に存在する反応基（少なくとも金属酸化物ナノ材料形成用組成物に由来するフェノール性水酸基を含む）と金属化合物、金属イオン等との間に化学結合（共有結合、水素結合、配位結合等）または静電気による結合（イオン結合等）が形成されて、鋳型表面に金属化合物、金属イオン等が結合している状態を意味する。

【0074】

金属化合物を含む材料と、鋳型との接触時間および接触温度は、用いられる金属化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。また、金属化合物と鋳型表面の反応基との反応に作用する酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0075】

なお、上記工程（a）において、鋳型表面には、化学吸着された飽和吸着量の金属化合物のほかに、物理吸着された金属化合物が存在する。均一で様な金属酸化物層を得るため、鋳型上に過剰に物理吸着した金属化合物を除去することが好ましい場合がある。過剰に存在する金属化合物を除去した場合は、鋳型の表面に化学吸着している飽和吸着量の金属化合物から金属酸化物層が形成されるため、該金属化合物の存在量に基づいて、極めて精度良く、かつ高い再現性で金属酸化物層を形成することができる。

したがって、必要に応じて、上記（a）工程の後、鋳型表面を洗浄することによって、物理吸着種のみを洗浄、除去してもよい。

【0076】

過剰の金属化合物を除去する方法は、物理吸着種を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、金属化合物を含有する材料の調製に用いた有機溶媒で洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒を減圧下で吸引して行う方法、該有機溶媒に浸漬洗浄して行う方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、金属化合物を吸着させる工程における温度と同様の温度が好適に採用される。

また、特に、金属化合物を含む溶液を鋳型に接触させる方法としてスピンコート法などを用いれば、吸着層の厚みを常に一定に保つことができるとともに、別途洗浄工程を行わなくても物理吸着種を除去することが可能である。

【0077】

金属酸化物層の形成に用いられる金属化合物は、水酸基と縮合反応する官能基、および加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する。該水酸基と縮合反応する官能基と、加水分解により水酸基を生成し得る官能基とは同種であってもよく、異なる官能基であってもよい。

かかる金属化合物の具体例としては、チタンブトキシド（ $\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$ ）、ジルコニウムプロポキシド（ $\text{Zr}(\text{O-nPr})_4$ ）、アルミニウムブトキシド（ $\text{Al}(\text{O-nBu})_3$ ）、ニオブブトキシド（ $\text{Nb}(\text{O-nBu})_5$ ）、シリコンテトラメトキシド（ $\text{Si}(\text{O-Me})_4$ ）、ホウ素エトキシド（ $\text{B}(\text{O-Et})_3$ ）等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン（ $\text{MeSi}(\text{O-Me})_3$ ）、ジエチルジエトキシシラン（ $\text{Et}_2\text{Si}(\text{O-Et})_2$ ）等、2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；アセチルアセトン等の配位子を有し2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；ランタニドイソプロポキシド（ $\text{Ln}(\text{O-iPr})_3$ ）、イットリウムイソプロポキシド（ $\text{Y}(\text{O-iPr})_3$ ）等の希土類金属の金属アルコキシド類； $\text{BaTi}(\text{OR})_x$ などのダブルアルコキシド化合物が挙げられる。

【0078】

また、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシド類に少量の水を添加し、部分的に加水分解および縮合させて得られるアルコキシドゾルまたはアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{O}]_4\text{C}_4\text{H}_9$ ）等、複数個または複数種の金属元素を有する二核またはクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して

一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子なども、本発明の金属アルコキシド基を有する化合物として使用することができる。

【0079】

さらに、鋳型表面の反応基と吸着し、かつ加水分解によって表面に新たな水酸基を生じ得る金属錯体も本発明における金属化合物に含まれる。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト (CoCl_2) 等の金属ハロゲン化物、チタニウムオキソアセチルアセテート ($\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COO})_2$)、ペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 等の金属カルボニル化合物、及びこれらの多核クラスターが挙げられる。

【0080】

上記金属化合物は、必要に応じて二種以上の金属化合物を組み合わせて用いることもできる。異種の金属化合物を組み合わせることにより鋳型の表面に複合金属化合物からなる薄膜を形成することができる。

【0081】

上記金属化合物を溶解させる溶媒は特に制限されない。例えば、溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、ベンゼン等を単独で、またはこれらを混合して用いることができる。上記金属化合物を溶解させた溶液の濃度は、1～100mM(ミリモル)程度が好適である。

【0082】

上記工程 (a) の後、好ましくは、さらに過剰の金属化合物の除去を行った後、鋳型表面に吸着された金属化合物を加水分解して金属酸化物層を形成する工程 (b) を行う。

かかる加水分解により、表面に存在する金属化合物の分子が加水分解し、互いに縮合することで金属酸化物層が形成され、同時に、その表面には新たな水酸基が形成される。なお、加水分解と同時に金属化合物の金属原子が空気酸化され金属酸化物を形成する反応も同時に起こる場合もある。

上記加水分解は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属化合物が表面に存在する鋳型を水と接触させる操作が最も一般的である。このような水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、イオン交換水を用いることが好ましい。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

また、金属化合物が表面に存在する鋳型を、少量の水を含んだ有機溶媒に浸漬することによっても加水分解を行うことができる。また、水との反応性が高い金属化合物を含む場合には、空気中の水蒸気と反応させることで、加水分解を行うこともできる。

具体的には、金属化合物が存在する層を適当な温度の水の中に適当な時間浸漬する、あるいは水蒸気を含んだ空气中に曝す方法を用いることが好ましい。

加水分解後、必要により、窒素ガス等の乾燥用ガスにより鋳型表面を乾燥させる。この操作により均一な金属酸化物層が得られる。

【0083】

次いで、前記加水分解により、金属化合物層の表面に新たな反応基が形成されるので、再度、この反応基を利用して、その上に金属酸化物層を形成させることができる。

すなわち、水酸基と縮合反応する官能基、および加水分解により水酸基を生成し得る官能基を有する金属化合物を含む材料を、鋳型上に形成された金属酸化物層の表面に接触させる工程 (a') を行い、引き続いて前記工程 (b) を行う。

かかる工程 (a') および工程 (b) を交互に繰り返すことにより、金属酸化物層が積層されて膜厚が増す。

工程 (a) または (a') の後、工程 (b) を行う一連の操作を、少なくとも1回、好ましくは10回以上、さらに好ましくは、20回以上繰り返して行うことにより、鋳型上に所望の厚みを有する均一な金属酸化物層を形成することができる。すなわち、金属酸化物層の厚みは、金属化合物の接触および加水分解の操作の繰り返し数によって制御することができる。

【0084】

このような操作の繰り返しにより、例えば数ナノメートルから数十ナノメートル程度の薄い金属酸化物層も精度良く形成できる。ここで、金属酸化物層の形成にチタンブトキシドなどの一種類の金属原子を含有する金属アルコキシドを用いた場合、接触条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を逐次積層化することができる。この場合、1サイクルあたりの膜厚の増加は金属アルコキシドの積層回数に対応している。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1サイクルあたり、60 nm程度の厚みの薄膜を積層化することもできる。またスピンコート法を用いて金属酸化物層を形成させる場合は、用いる溶媒や金属化合物の濃度、スピン速度などを変えることにより、膜厚を数 nm から 200 nm 程度まで任意に制御することができる。また、その際、使用する金属化合物の種類を変えることにより、異種類の金属酸化物層からなる積層体を得ることもできる。

なお、金属酸化物層の形成方法は、かかるゾルゲル法以外の方法を用いて行うこともできるが、特にゾルゲル法を用いると、金属酸化物ナノ構造体の構造を分子レベルで制御することができるので好ましい。

【0085】

また、前記ゾルゲル法による方法において、金属化合物を含む材料（溶液）として、金属化合物および有機化合物を含有する材料（溶液）を用いてもよい。金属酸化物と有機化合物を含む材料（溶液）を用いた場合は、金属化合物および有機化合物を含むナノメーターレベルの複合薄膜（以下、有機／金属酸化物複合層という）が形成される。本発明における金属酸化物層には、かかる有機／金属酸化物複合層も含まれる。

該有機／金属酸化物複合層は、例えば（１）有機化合物が金属酸化物中に分散している部分を有する形態でもよく、（２）金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分を有する形態でもよく、（３）有機化合物が金属酸化物中に分散している部分と、金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分からなる形態でもよい。

【0086】

金属化合物を含む材料に含有させる有機化合物としては、使用する金属化合物とともに溶媒に溶解するものであればよい。

ここでいう溶解とは、有機化合物単独で溶解する場合に限らず、４-フェニルアゾ安息香酸のように、金属アルコキシドとの複合化によりクロロホルムなどの溶媒に溶解する場合も含まれる。有機化合物の分子量についても特に制限は受けない。

【0087】

例えば以下のような有機化合物を用いることができる。

水には不溶であるがエタノールには易溶であるポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール系の有機高分子化合物；アセトンなどに可溶であるポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート；クロロホルムなどに可溶なポリスチレンなど。

また、PDDA（ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド）、ポリエチレンジアミン、ポリリジン、キトサン、末端にアミノ基を持つデンドリマーなどのカチオン性高分子化合物も使用できる。金属アルコキシドや金属酸化物は、カチオン性高分子化合物のカチオンに対してアニオンのように相互作用することができるため、強固な結合を実現することができる。

また、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（２-ヒドロキシエチルメタクリレート）、あるいはポリグルタミン酸、ポリセリン、アミノ酸、コリン酸など、形成される有機／金属酸化物複合層に水酸基やカルボキシル基を提示する有機高分子化合物も使用できる。

【0088】

中でも、鋳型との接触をより強固にする観点からは、複数の反応基（好ましくは水酸基またはカルボキシル基）を有し、また室温下（25℃）において固体の性状であるものを用いることが好ましい。このような有機化合物として、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸

基やカルボキシル基を有する高分子化合物；デンブロン、グリコゲン、コロミン酸等の多糖類；グルコース、マンノースなどの二糖類、単糖類；末端に水酸基やカルボキシル基を持つポリフィリン化合物やデンドリマーなどが好ましく用いられる。

【0089】

これらの有機化合物は、単に機械的強度の強い薄膜を形成させるための構成成分としてだけでなく、得られるナノ材料に機能を付与するための機能性部位として、あるいは金属酸化物層形成後に取り除いてその分子形状に応じた空孔をナノ材料中に形成させるための成分としての役割を果たすことも可能である。

【0090】

＜鋳型の除去＞

本発明の製造方法では、固体基材上に、鋳型および金属酸化物層をこの順で形成した後、鋳型を除去して金属酸化物ナノ構造体を得る。固体基材は除去してもよく、除去しないで金属酸化物ナノ構造体の一部としてもよい。具体的には、次の形態が挙げられる。(1) 鋳型のみを除去して金属酸化物層と固体基材とを備えた金属酸化物ナノ構造体を得る。(2) 鋳型を除去した後、さらに固体基材を除去して金属酸化物層からなる金属酸化物ナノ構造体を得る。(3) 固体基材を除去した後に、鋳型を除去して金属酸化物層からなる金属酸化物ナノ構造体を得る。(4) 鋳型を除去する際に、鋳型と固体基材を同時に、すなわち鋳型と固体基材の一体化物を除去して金属酸化物層からなる金属酸化物ナノ構造体を得る。

【0091】

鋳型を除去する方法は、特に限定されるものではないが、制御のし易さの観点から、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成からなる群から選ばれる少なくとも一種の処理方法で行うことが好ましく、プラズマ処理がさらに好ましい。

固体基材の除去方法は、特に制限されず、例えば超音波、スクラッチング、洗浄などの各種の分離方法を用いて、上記(2)の場合は金属酸化物層から、上記(3)の場合は金属酸化物層および鋳型から、それぞれ固体基材を分離するのが好ましい。

上記(4)において、鋳型と固体基材を同時に除去する方法としては、例えば超音波、スクラッチング、洗浄などの各種の分離方法を用いて、金属酸化物層から、鋳型と固体基材の一体化物を分離するのが好ましい。この場合、分離した鋳型と固体基材の一体化物を繰り返し使用してナノ材料を製造することもできる。

【0092】

金属酸化物層として、鋳型上に有機／金属酸化物複合層が形成されている場合、鋳型を除去すると同時に、有機／金属酸化物複合層中の有機化合物の一部または全部も除去することができる。

また、必要に応じて、鋳型の除去とは別に有機／金属酸化物複合層中の有機化合物を除去する工程を設けることもできる。例えば、プラズマ、オゾン酸化、溶出、焼成等の処理を、鋳型除去工程とは異なる処理条件で行う工程を設けてもよい。

有機／金属酸化物複合層中の有機化合物の一部または全部が除去されると、有機化合物に対応する部分が除去された構造が形成される。すなわち除去された有機化合物の分子形状に応じた空孔を有するアモルファス状の金属酸化物層が形成される。

具体的には、a) 有機／金属酸化物複合層に含まれる有機化合物に対応する部分がそのまま空隙になっている構造、b) 有機／金属酸化物複合層に含まれる有機化合物に対応する部分を中心としてその近傍が空隙になっている構造、c) 有機／金属酸化物複合層に含まれる有機化合物に対応する部分あるいはその近傍が空隙になっており、さらにそれらの空隙の一部が互いにつながって網目状になっている構造なども含まれる。

このような空隙を有する金属酸化物層は分子構造選択的な透過膜として利用することができる。

【0093】

鋳型を除去する処理方法及び処理条件は、鋳型成分や、鋳型と同時に除去しようとする有機化合物の種類などに応じて適宜決定することができる。例えば、プラズマ処理時の時

間、圧力、出力及び温度は、除去すべき成分の種類、大きさ、プラズマ源などに応じて適宜決定することができる。プラズマ処理では、酸素ガス、水素ガス、窒素ガスなどの各種のガスを用いることができる。

【0094】

例えば、酸素プラズマ処理を用いる場合、酸素プラズマ処理時の圧力は、1.33～66.5 Pa (10～50 mtorr)、好ましくは13.3～26.6 Pa (100～200 mtorr)であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力は、5～500 W、好ましくは10～50 Wであることが適当である。また、酸素プラズマ処理時の処理時間は、5分～数時間、好ましくは5～60分であることが適当である。また、酸素プラズマ処理の温度は、低温であり、好ましくは-30～300℃であり、さらに好ましくは0～100℃であり、最も好ましくは室温(5～40℃)である。酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、例えば、サウスベイ社製(South Bay Technology, USA)のPE-2000 プラズマエッチャー(Plasma etcher)などを用いることができる。

【0095】

また、オゾン酸化処理を用いる場合の条件は、除去しようとする銑型や有機/金属酸化物複合層に含まれる有機化合物の種類および使用する装置に応じて適宜決定することができる。例えば、オゾン酸化処理時の圧力は、大気圧～13.3 Pa (100 mTorr)の範囲内、好ましくは13.3～13333.3 Pa (0.1～100 torr)の範囲内であることが適当である。オゾン酸化処理時間は数分から数時間、好ましくは5～60分とすることができる。処理温度は、室温～600℃であり、好ましくは室温～400℃とすることができる。

【0096】

また、溶出を用いる場合は、除去しようとする銑型や有機/金属酸化物複合層に含まれる成分の種類に応じて適宜公知の溶出方法を採用することができる。例えば、本発明の銑型の形成に用いられる金属酸化物ナノ材料形成用組成物は、アセトン、エタノールなどの極性溶媒を用いることにより、選択的に溶出させることができる。また、ポリスチレンは、クロロホルム、トルエンなどを用いることにより選択的に溶出させることができる。

【0097】

また、焼成を用いる場合の処理の条件としては、大気雰囲気中で100～1000℃、好ましくは300～500℃で、30秒～数時間、好ましくは1～60分間であることが好ましい。また、Siウエハーなどの酸化しやすい固体基材を用いている場合、固体基材の酸化を防ぐために、窒素雰囲気中で焼成処理を行うことが好ましい。窒素中における焼成処理の諸条件は、大気雰囲気中と同じである。

【0098】

本発明では、このようにして得られた金属酸化物ナノ構造体の少なくとも一部を有機化合物層で被覆することができる。

有機化合物層で被覆することにより、該有機化合物層を金属酸化物ナノ構造体の裏打ち材として機能させることができ、金属酸化物ナノ構造体の耐久性、弾力性などを向上させることができる。

該有機化合物層は、有機化合物溶液を用いて形成される。使用される有機化合物および溶媒は特に制限されず、例えば、上記の有機/金属酸化物複合層の形成に用いられる有機化合物および溶媒と同様のものを用いることができる。

また、有機化合物層で被覆する部分は特に限定されず、例えば、金属酸化物ナノ構造体の裏面でもよい。

被覆層である有機化合物層の層厚は、例えば数十～数μm、好ましくは100～500 nmの範囲が好ましい。

【0099】

金属酸化物ナノ構造体に固体基材が含まれる場合、固体基材の厚みは、各種の固体基材により異なるため、一概に決定することはできないが、0.1～3 mm程度の厚みであることが好ましく、0.5～1 mm程度の厚みであることがさらに好ましい。また、金属酸

化物層または有機／金属酸化物複合層の膜厚は、これらの層を形成する工程の繰り返し回数に依存するが、通常1～100nmの範囲であることができ、好ましくは10～20nmの範囲である。また、金属酸化物層または有機／金属酸化物複合層の形状は、鋳型を複写または転写した形状を有しており、例えば矩形ライン型、直線型、筒型、紐型等、様々な形状とすることができる。例えば、矩形ライン構造を有する場合、各ラインの幅は数十nm～数 μ m、好ましくは300～500nm、高さは1nm～1 μ m、好ましくは100～500nmの範囲とすることができる。

【0100】

金属酸化物ナノ構造体は、鋳型の形状を複写または転写した3次元的構造体であり、自己支持性を有する。ここでの自己支持性とは、固体基材を取り除いた後に金属酸化物ナノ構造体が固体基材を取り除く前と同じ3次元的形態を保つ場合に限られず、固体基材を取り除いた後、これらの金属酸化物ナノ構造体が塊状に不可逆的な凝集を起こさないで、かつ得られた金属酸化物ナノ構造体の表面積が膜厚に対して十分大きい値で存在する性質を意味する。

【0101】

本発明におけるナノ材料は、鋳型を転写または複写した形状を有する金属酸化物ナノ構造体を含むものであり、例えば超薄膜のシート、極細金属繊維などに適用可能である。また、金属酸化物ナノ構造体が複合材料である場合、酵素などのタンパク質を組み込んだ生体機能材料、医用材料として幅広い応用が期待される。

【0102】

また、本発明におけるナノ材料は、ナノメートルの精度で多様な形態を有する金属酸化物層または有機／金属酸化物複合層が積層化された自己支持性材料として得ることができるので、それ自身、新しい、電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を設計することができる。具体的には、半導体超格子材料の製造、高効率な光化学反応や電気化学反応の設計に用いることができる。また、本発明によるナノ材料の製造コストは、他の手法と比較して著しく低いため、太陽電池等の光エネルギー変換システム等の実用的な基盤技術となり得る。

【0103】

さらに本発明において、金属酸化物層を形成する際に、2種類以上の金属化合物の積層比率を段階的に変化させることで、様々な傾斜機能を有するナノ材料を製造することが可能となる。また、従来から多数提案されている有機化合物の逐次吸着法と組み合わせることで、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜の設計も可能になり、新しい光、電子、化学的機能を有する超薄膜を製造することができる。

【0104】

さらに、アモルファス状の金属酸化物層を含むナノ材料は、通常の金属酸化物を含むナノ材料よりも低い密度を持ち、超低誘電率薄膜材料としての利用や各種センサーの製造などに応用されることが期待できる。特に10～20nmサイズでパターン化された回路や凹凸のある電子回路の絶縁材料として、あるいは固体表面で超微細加工を施す際のマスキングまたはコーティングフィルムとしても有望である。

【0105】

また、アモルファス状の金属酸化物層は、極めて多くの分子的なサイズの空孔を有するため、触媒の担持やイオンの取り込みを利用した新しい物質合成にも利用できる。また、各種材料のコーティングフィルムとして利用することで、材料表面に異なる化学的・力学的・光学的特性を付与することができ、光触媒や超親水性表面として応用も期待できる。

【実施例】

【0106】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0107】

(実施例1)

鋳型を形成する金属酸化物ナノ材料形成用組成物として、下記組成の金属酸化物ナノ材料形成用組成物1を用いてナノ材料を製造した。

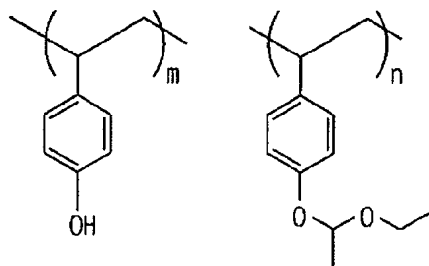
樹脂1	100質量部
樹脂2	100質量部
酸発生剤1	6.5質量部
添加剤：サリチル酸	0.227質量部
添加剤：トリエタノールアミン	0.108質量部
添加剤：DMAc（ジメチルアセトアミド）	5.42質量部
溶剤：PGMEA	730質量部

上記組成において、樹脂1は下記〔化8〕で示す構成単位からなる質量平均分子量8000の高分子有機化合物であり、化学式中の m/n は75/25（単位モル%）である。樹脂2は下記〔化9〕で示す構成単位からなる質量平均分子量8000の高分子有機化合物であり、化学式中の m/n は75/25（単位モル%）である。

また、酸発生剤1は下記〔化10〕に示す化合物である。

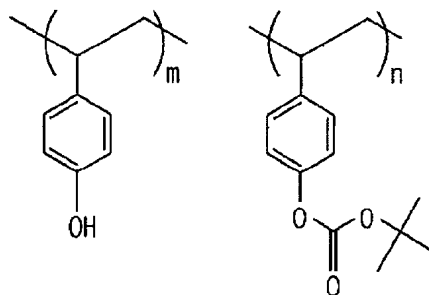
【0108】

【化8】



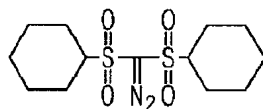
【0109】

【化9】



【0110】

【化10】



【0111】

まず8インチのシリコンウエハ基板上に、上記金属酸化物ナノ材料形成用組成物1をスピコート法により塗布し、90℃、90秒の条件でプリベークして膜厚500nmに調整した。

KrFエキシマレーザー露光機Canon社製FPA-3000EX3 (NA 0.6、σ0.65)を用いて露光した。

110℃、90秒の条件でポストベーク(PEB)を行った後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間現像することによって、ラインアンドスペース(L&S)のパターンを形成して鋳型を得た。

パターン形状は、幅を200nmから1.5μmの範囲で変更させて、奥行き5mm、高さ400nmの矩形ライン構造とした。

250nmL&Sのパターンが、ライン幅：ライン間距離=1：1の比率で得られたときの露光量は15mJ/cm²であった。

【0112】

このようにして基板上に形成された鋳型の表面を活性化させるために、酸素プラズマ処理を行った(10W、23.9Pa (180mTorr)、10分間)。

次いで、この基板を10mlのチタニウムノルマルブトキシド(Ti(O-nBu)₄)溶液(ヘプタン100mM)に2分間浸漬した後、10mlのヘプタンに1分間浸漬し、さらに5mlのヘプタンに1分間浸漬して洗浄した。次いで、この基板を5mlのイオン交換水に1分間浸漬して表面に存在するチタンノルマルブトキシドを加水分解させた後、窒素ガスで乾燥した。

上記チタンノルマルブトキシドの吸着操作、ヘプタンによる洗浄操作、イオン交換水による加水分解操作、および窒素ガスによる乾燥操作(以下、この一連の走査を「チタニア膜積層操作」という)を20回繰り返した。

次いで、この基板を酸素プラズマ処理し(30W、23.9Pa(180mTorr)、2時間)、鋳型部分を除去した。

得られたナノ構造体の一部分の走査型電子顕微鏡像を図1に示す。図1に示されるように、得られたナノ構造体は、幾分収縮したが、膜厚数十nm、幅200nmの鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体であることが分かる。また、チタニアナノチューブ構造体の内部には鋳型材料が観察されないことから、金属酸化物ナノ材料形成用組成物が酸素プラズマ処理により完全に除去されたことが分かる。

【0113】

(実施例2)

鋳型を形成する金属酸化物ナノ材料形成用組成物として、下記組成の金属酸化物ナノ材料形成用組成物2を用いてナノ材料を製造した。

樹脂3	100質量部
酸発生剤2	2.76質量部
酸発生剤3	0.93質量部
添加剤：フェニルホスホン酸	0.281質量部
添加剤：トリエタノールアミン	0.263質量部
溶剤：乳酸エチル(EL)	730質量部

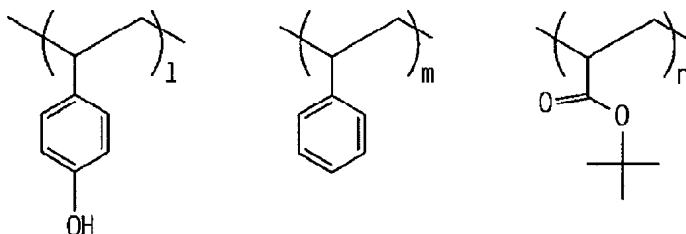
上記組成において、樹脂3は下記【化11】で示す構成単位からなる質量平均分子量1

0000の高分子有機化合物であり、化学式中の $1/m/n$ は $63/24/13$ （単位モル％）である。

また、酸発生剤2は下記〔化12〕に示す化合物であり、酸発生剤3は下記〔化13〕に示す化合物である。

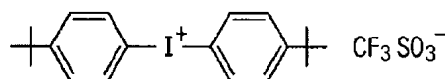
【0114】

【化11】



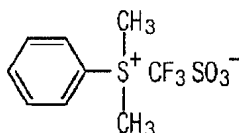
【0115】

【化12】



【0116】

【化13】



【0117】

金属酸化物ナノ材料形成用組成物2を用い、プリベーク条件およびPEB条件を下記の通りに変更した他は実施例1と同様にして、ラインアンドスペース（L&S）のパターンを形成して鋳型を得た。

プリベーク条件は 110°C 、90秒とし、PEB条件は 110°C 、90秒とした。

250nm L&Sのパターンが1：1の比率で得られたときの露光量は $22\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

得られた鋳型を用い、実施例1と同様にしてチタニアナノチューブ構造体を製造したところ、幅200nmの鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体を得られ、該チューブ構造体の表面もスムーズであった。

【0118】

（実施例3）

実施例1のチタニア膜積層操作の回数を20回から10回に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、チタニアナノチューブ構造体を作製した。得られたナノ構造体の一部の走査型電子顕微鏡像を図2に示す。図2に示されるように、チタニア膜積層操作の回数が10回であっても、20回の場合と同様に、鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体を得られることが分かる。

【0119】

(実施例4)

実施例1の矩形ライン構造の鋳型の代わりに、直径300nm、高さ400nmの複数の円筒状孔を有する構造物の鋳型を用いて実施例1と同様の方法により、チタニアナノ構造体を作製した。得られたナノ構造体の走査型電子顕微鏡像を図3および図4に示す。図3に示されるように、直径300nmの円筒状のナノチューブ構造体が膜厚約10nm程度の薄膜により相互に連結された屋根型構造体が形成された（なお、図3は、断面の状態を分かりやすくするため、一部を破壊してある）。これより本発明の製造方法により鋳型の形状を精密に再現したナノ構造体を得られることが分かる。また、図4は、得られたチタニアナノ構造体のうち、屋根部分を除去した構造の一部の構造を示す。図4から分かるように、鋳型の孔部分の形状についても精密に再現されていることが分かる。

【0120】

(実施例5)

前記金属酸化物ナノ材料形成用組成物1を用い、チタニア膜積層操作を20回繰り返す工程まで実施例1と同様に行った。

次いで、この基板を室温から400℃まで150分間かけて加熱し、400℃で4時間保持した後、室温まで自然放冷した。図5に焼成処理後の基板表面の走査型電子顕微鏡像を示す。図5に示されるように、焼成による鋳型の除去方法によっても、酸素プラズマ処理による除去方法と同様、形成されたチタニアナノ構造体は、鋳型の構造を精密に再現した形状を有することが分かる。

【0121】

(実施例6)

実施例1で得られたチタニアナノチューブ構造体をエタノール0.5mlに浸漬し、これをバス型ソニケータで10秒間超音波処理した。その後、このエタノール溶液を0.1ml分取し、100℃に加熱されたシリコン基板上に滴下し、エタノールを蒸発させた。このシリコン基板の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その走査型電子顕微鏡像を図6に示す。図6に示されるように、幅約300nm、長さ約2μmの矩形ナノ構造体が観察された。このライン幅は鋳型の幅とほぼ同じ幅であったことから、超音波処理により実施例1で作製したチタニアナノチューブ構造体からシリコンウエハが分離された形状のナノ構造体を得られたことが分かる。

【0122】

(比較例1)

鋳型を形成する材料として、下記の組成物を用いてナノ材料を製造した。

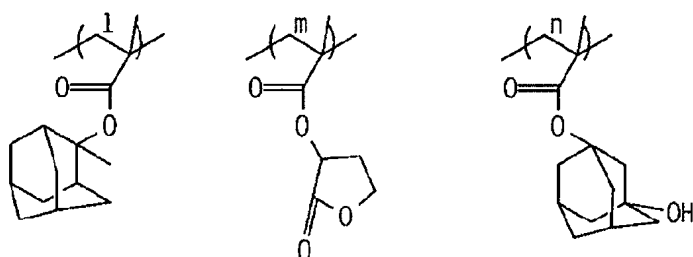
樹脂4	100質量部
酸発生剤4	2質量部
酸発生剤5	0.8質量部
添加剤：トリエタノールアミン	0.25質量部
添加剤：ガンマブチロラクトン	25質量部
溶剤1：PGMEA	438質量部
溶剤2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）	292質量部

上記組成において、樹脂4は下記〔化14〕で示す構成単位からなる質量平均分子量10000の高分子有機化合物であり、化学式中の $l/m/n$ は40/40/20（単位モル％）である。

また、酸発生剤4は下記〔化15〕に示す化合物であり、酸発生剤5は下記〔化16〕に示す化合物である。

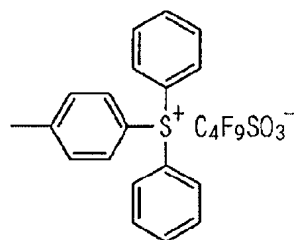
【0123】

【化14】



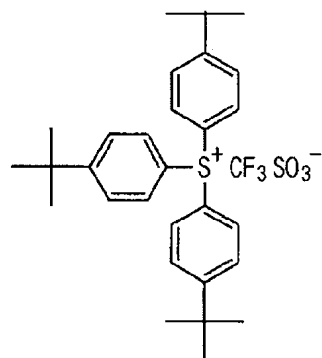
【0124】

【化15】



【0125】

【化16】



【0126】

かかる組成物を用い、プリバーク条件およびPEB条件を下記の通りに変更した他は実施例1と同様にして、ラインアンドスペース（L&S）のパターンを形成して鋳型を得た。

プリバーク条件は130℃、90秒とし、PEB条件は130℃、90秒とした。

250nm L&Sのパターンが得られたときの露光量は40mJ/cm²であった。

得られた鋳型を用い、実施例1と同様にしてチタニアナノチューブ構造体を製造したところ、鋳型と同じ矩形構造を維持した立体構造は得られず、矩形パターンが折り畳まれるように崩壊したような構造が観察された。

【0127】

(比較例2)

下記【化17】（m：nはモル比で80：20である）で表されるアルコール性水酸基

を有する質量平均分子量25200のフッ素樹脂(旭硝子社製FPR-120)100質量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムナフオロブタンスルホネート4質量部、トリイソプロパノールアミン0.2質量部をPGMEA900質量部に溶解したレジスト材料を用い、プリベーク条件およびPEB条件を下記の通りに変更した他は実施例1と同様にして、ラインアンドスペース(L&S)のパターンを形成して鋳型を得た。

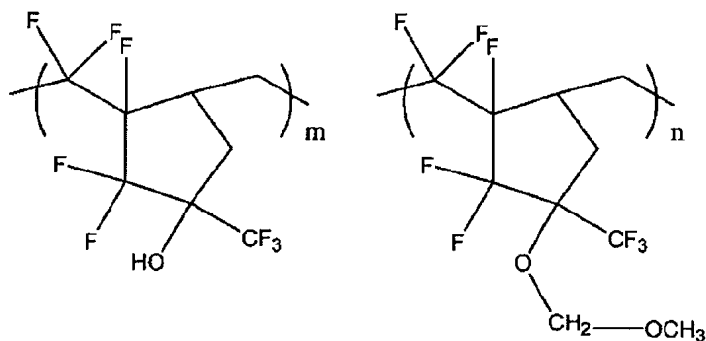
プリベーク条件は90℃、90秒とし、PEB条件は110℃、90秒とした。

250nmL&Sのパターンが1:1の比率で得られたときの露光量は7mJ/cm²であった。

得られた鋳型を用い、実施例1と同様にしてチタニアナノチューブ構造体を製造したところ、全体的にチューブ壁が歪曲して側壁どうし、または上壁と基板表面とが互いに接し、チューブがつぶれたような構造が観察され、鋳型と同じ矩形構造を維持した立体構造は得られなかった。またチューブ表面には多くの凹凸が見られた。

【0128】

【化17】



【0129】

(実施例7) 酸素プラズマによる活性化処理なし

実施例1で用いた金属酸化物ナノ材料形成用組成物において、〔化9〕で表される樹脂2を省き、〔化8〕で表される樹脂1のみを用い、かつnの単位を31モル%(保護率31%)、mの単位(フェノール性単位)を69モル%に変え、下記組成の金属酸化物ナノ材料形成用組成物3を用いてナノ材料を製造した。

樹脂1	100質量部
実施例1の酸発生剤1	5質量部
添加剤: トリエタノールアミン	0.1質量部
溶剤: PGMEA	730質量部

また、酸発生剤1は上記〔化10〕に示す化合物である。

まず8インチのシリコンウエハ基板上に、上記金属酸化物ナノ材料形成用組成物3をスピコート法により塗布し、90℃、90秒の条件でプリベークして膜厚500nmに調整した。

KrFエキシマレーザ露光機Canon社製FPA-3000EX3 (NA 0.6、σ0.65)を用いて露光した。

90℃、60秒の条件でポストベーク(PEB)を行った後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて30秒間現像することによって、ラインアンドスペース(L&S)のパターンを形成して鋳型を得た。

パターン形状は、幅を200nmから1.5μmの範囲で変更させて、奥行き5mm、高さ400nmの矩形ライン構造とした。

250nmL&Sのパターンが、ライン幅:ライン間距離=1:1の比率で得られたときの露光量は23mJ/cm²であった。

このようにして基板上に鋳型を形成した。

【0130】

次いで、この基板を7mlのチタニウムノルマルブトキシド ($\text{Ti}(\text{O-nBu})_4$) 溶液 (ヘプタン100mM) に2分間浸漬した後、7mlのヘプタンに10秒間浸漬し、さらに7mlのヘプタンに1分間浸漬して洗浄した。次いで、この基板を窒素ガスで乾燥した後、7mlのイオン交換水に1分間浸漬して表面に存在するチタンノルマルブトキシドを加水分解させ、さらに窒素ガスで乾燥した。

上記チタンノルマルブトキシドの吸着操作、ヘプタンによる洗浄操作、窒素ガスによる乾燥操作、イオン交換水による加水分解操作、および窒素ガスによる乾燥操作 (以下、この一連の走査を「チタニア膜積層操作2」という) を20回繰り返した。

次いで、この基板を酸素プラズマ処理し (30W、23.9Pa (180mTorr)、2時間)、鋳型部分を除去した。

得られたナノ構造体の一部分の走査型電子顕微鏡像を図7に示す。図7 (A) は上面から見た図、(B) は断面を見た図である。

図7に示されるように、得られたナノ構造体は、収縮の小さい、膜厚数十nm、幅250nmの鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体であることが分かる。また、チタニアナノチューブ構造体の内部には鋳型材料が観察されないことから、金属酸化物ナノ材料形成用組成物が酸素プラズマ処理により完全に除去されたことが分かる。

【0131】

(実施例8) 酸素プラズマによる活性化処理あり

実施例7において、同様の金属酸化物ナノ材料形成用組成物を用いて同様な操作で基板上に鋳型を形成した後、形成された鋳型の表面を活性化させるために、酸素プラズマ処理を行った (10W、23.9Pa (180mTorr)、10分間)。次いで、実施例7における「チタニア膜積層操作2」を20回繰り返した。

次いで、この基板を実施例7と同様に酸素プラズマ処理し (30W、23.9Pa (180mTorr)、2時間)、鋳型部分を除去した。

得られたナノ構造体の一部分の走査型電子顕微鏡像を図8に示す。図8 (A) は上面から見た図、(B) は断面を見た図である。

図8に示されるように、得られたナノ構造体は、収縮がほとんどない、膜厚数十nm、幅250nmの鋳型と同じ矩形構造を維持したチタニアナノチューブ構造体であることが分かる。また、チタニアナノチューブ構造体の内部には鋳型材料が観察されないことから、金属酸化物ナノ材料形成用組成物が酸素プラズマ処理により完全に除去されたことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図1】 実施例1で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡による断面図である。

【図2】 実施例3で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図3】 実施例4で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像 (その1) である。

【図4】 実施例4で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像 (その2) である。

【図5】 実施例5で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図6】 実施例6で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像である。

【図7】 実施例7で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像であり、(A) は上面から見た図、(B) は断面を見た図である。

【図8】 実施例8で作製されたチタニアナノチューブ材料の走査型電子顕微鏡像であり、(A) は上面から見た図、(B) は断面を見た図である。

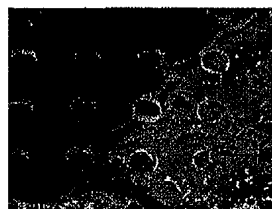
(2 9)

特開2005-205584 (P2005-205584A)

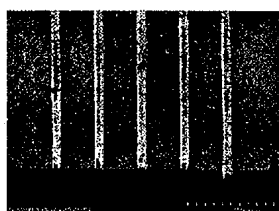
【図1】



【図3】



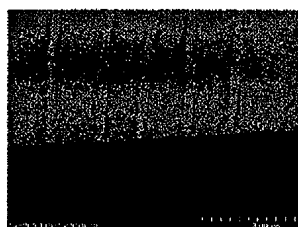
【図2】



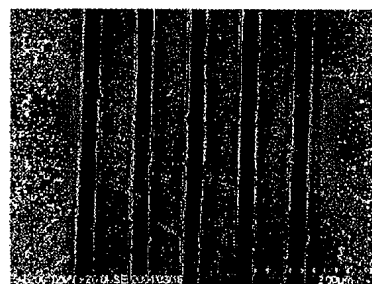
【図4】



【図5】



【図7】



(A)

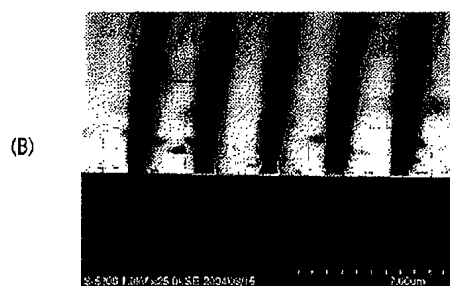
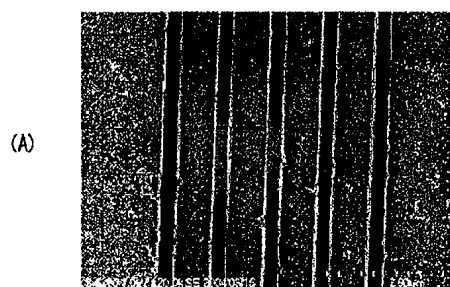
【図6】



(B)



【図8】



(74)代理人 100106057

弁理士 柳井 則子

(72)発明者 藤川 茂紀

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内

(72)発明者 国武 豊喜

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内

F ターム(参考) 4G047 CA02 CB06 CD05